نشریه پژوهشهای علوم و صنایع غذایی ایران
جلد ۱۳، شماره ۱، فروردین-اردیبهشت ۱۳۹۶ ص.۱۲۸-۱۱۷

Iranian Food Science and Technology Research Journal
Vol. 13, No. 1, Apr. May. 2017, p. 117- 128

مطالعه تاثیر غلظت نانو ذرات اصلاح شده رس بر برخی ویژگی‌های ریزساختاری و فیزیکی نانوکامپوزیت پلی‌اتیلن‌ترفتالات/ نانورس

نازیلا دردمه[1]، اصغر خسروشاهی*[2]، هادی الماسی[3]، محسن زندی[3]

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۳/۲۳
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۱۱/۱۰

چکیده

هدف از پژوهش حاضر بررسی تاثیر افزودن نانورس بر خصوصیات مکانیکی، رنگ‌سنجی و شفافیت فیلم‌های پلی اتیلن ترفتالات بود. بدین منظور نانوکامپوزیت بر پایه پلی‌اتیلن ترفتالات حاوی ۱٪، ۳٪ و ۵٪ وزنی نانورس اصلاح‌شده (Cloisite 15A) با روش مخلوط مذاب تهیه شد. نتایج طیف‌سنجی FTIR ایجاد پیوند بین گروه‌های سطحی هیدروکسیل موجود در نانورس با گروه‌های انتهایی هیدروکسیل و کربوکسیل در زنجیره پلی‌اتیلن ترفتالات خالص و در نتیجه تشکیل موفق نانوکامپوزیت حاوی نانورس را تایید نمود. نتایج آزمون مکانیکی نشان داد بیشترین مقدار مدول یانگ مربوط به نانوکامپوزیت حاوی ۳ درصد وزنی نانورس می‌باشد که حدود ۸ مگاپاسکال افزایش یافته است. همچنین افزودن نانو رس تا سطح ۳ درصد میزان نفوذپذیری بخار آب را حدود ۸۳/۵ درصد نسبت به فیلم پلی‌اتیلن‌ترفتالات خالص کاهش می‌دهد. اگرچه با افزودن نانورس از شفافیت فیلم‌های نانوکامپوزیتی حاصل کاسته شده، با این حال افزودن این نانو ذرات سبب کاهش درصد عبور امواج در هر سه ناحیه UV شد که باعث بهبود اثر حفاظتی فیلم به عنوان بسته‌بندی مواد غذایی می‌گردد.

واژه‌های کلیدی: پلی اتیلن ترفتالات، نانورس، نانوکامپوزیت، خواص مکانیکی، تراوایی نسبت به بخار آب

مقدمه

بعد ازساخت نانوکامپوزیت نایلون۶/ رس توسط گروه تحقیقاتی تیوتا در سال ۱۹۸۶، تولید نانوکامپوزیت پلیمری/ رس با هدف ارتقاء خواص فیزیکی، مکانیکی، حرارتی و بازدارندگی بصورت فراوان مورد مطالعه قرار گرفته است (Kim *et al.*, 2007). نانوکامپوزیت‌ها به گروهی از مواد شامل دو فاز پلیمر و پرکننده‌های آلی و غیرآلی اطلاق می‌شودکه پرکننده حداقل در یکی از ابعاد دارای اندازه‌ی نانومتر می‌باشد و به یکی از روش‌های اختلاط به حالت محلول، پلیمریزاسیون در محل، اختلاط به‌حالت مذاب و اختلاط به‌حالت جامد تولید می‌شود. فرایند اختلاط به‌حالت مذاب، شامل مخلوط کردن سیلیکات لایه‌ای در حالت حرارت‌دهی مخلوط تا بالای محدوده‌ی نرم شدن پلیمر است. در طول فرایند حرارت‌دهی، زنجیرهای پلیمری به فضای بین لایه‌های سیلیکات نفوذ می‌کنند (Kim, 2007; Pavlidoua & Papaspyridesb, 2008; Bandyopadhyay & Ray, 2012). محققان زیادی روش اختلاط مذاب را به دلیل هزینه پایین، سادگی، امکان‌پذیر و دوست‌دار محیط‌زیست بودن بعنوان بهترین روش تولید نانوکامپوزیت پیشنهاد کرده‌اند (Kráčalík *et al.*, 2007; Parvinzadeh *et al.*, 2010; Gasht & Moradian 2012; Parvinzadeh *et al.*, 2010). پلی‌اتیلن‌ترفتالات (PET) از جمله پلاستیک‌های گرمانرم[4] مهندسی است که به دلیل قیمت پایین، پایداری شیمیایی، مقاومت در برابر فشار و خواص نوری خوب بصورت گسترده در مواد بسته‌بندی پلاستیک (مانند بطری‌های نوشیدنی‌های غیرالکلی، بسته‌بندی مواد غذایی و دارویی) و فیلم‌های باکارآیی بالا مورد استفاده قرار می‌گیرد (پروین‌زاده گشتی و همکاران، ۱۳۹۱؛ Parvinzadeh *et al.*, 2010; Scaffaro *et al.*, 2011). اثر بازدارندگی ناشی از افزودن نانورس به درون ماتریس پلیمری به میزان نانورس، ماهیت نانورس(اولیه با اصلاح‌شده) و حالت دیسپرسیون(اندازه نسبت‌منظر و جهت‌گیری) بستگی دارد (Guillard *et al.*, 2013). سیلیکات‌های لایه‌ای به‌واسطه داشتن ساختار لایه‌ای و قابلیت پراکنش یکنواخت در بین زنجیرهای پلیمر، در تولید

۱، ۲و ۳- به ترتیب دانشجوی کارشناسی ارشد، استاد و استادیار، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه ارومیه
(* - نویسنده مسئول: Email: a.khosrowshahi@gmail.com)
DOI: 10.22067/ifstrj.v1395i0.48411

4 Softened by heat

نانوکامپوزیت‌ها استفاده می‌شوند. مونت‌موریلونیت (MMT)[1]، پرکاربردترین سیلیکات لایه‌ای است که به دلیل اندازه کوچک و نسبت‌منظر بالا و قابلیت جداشدن و پخش‌شدن در داخل ماتریس پلیمر بسیار مورد توجه قرار گرفته‌است. MMT بدلیل دارا بودن کاتیون سدیم، ماهیت آبدوست داشته در نتیجه جهت افزایش سازگاری با پلیمرهای آلی از نانورس‌های اصلاح شده با سورفاکتانت-های کاتیونی (مانند نمک آمونیوم چهارظرفیتی) استفاده می‌شود (Fischer *et al*., 1999; Calcagno *et al*., 2007). افزودن نانورس‌اصلاح‌شده به درون ماتریس PET یک روش اقتصادی جهت کاهش ضخامت و افزایش خواص بازدارندگی و مکانیکی محصول نهایی مانند فیلم‌ها و بطری‌های با کارآیی بالا می‌باشد (Pisano & Figiel, 2013). پژوهشگران دریافتند افزودن کلویزیت ۱۵A به ماتریس پلیمری PET موجب افزایش مدول یانگ نانوکامپوزیت‌ها (Fischer *et al*., 1999; Calcagno *et al*., 2007). و افزایش جذب نور نسبت به فیلم پلی‌اتیلن ترفتالات خالص می‌شود (Pisano & Figiel, 2013). با مروری که بر منابع انجام شده است، مشخص شد که در مورد خواص بازدارندگی در برابر انتقال بخارآب و فیزیکی سامانه نانوکامپوزیت پلی‌اتیلن‌ترفتالات/ کلویزیت 15A مطالعه اندکی صورت گرفته‌است. از آنجا که ساختار نانوکامپوزیتها نقش بسزایی در ماهیت سازوکارهای تغییرشکل پلاستیک و در پی آن خواص بازدارندگی پلیمرها دارد، دریافتن این ارتباط می‌تواند در پیش‌بینی و بهبود خواص این دسته از مواد بسیار راهگشا باشد. در این تحقیق فیلم نانوکامپوزیت پلی‌اتیلن‌ترفتالات–نانورس در غلظت‌های مختلف ۱٪ ، ۳٪ و ۵٪ وزنی با روش مخلوط مذاب تهیه و تاثیر افزودن نانورس بر خواص مکانیکی، بازدارندگی در برابر انتقال بخارآب و رنگ و شفافیت فیلم‌ها بررسی شد. هدف از این پژوهش بررسی اثر تقویت‌کننده نانورس بر روی سازوکار تغییرشکل در ماتریس‌های پلیمری بود. در واقع نتایج این پژوهش، نشان‌دهنده نقش نانو رس برای بهبود خصوصیت فیلم است.

مواد و روش‌ها

مواد

گرانول پلی‌اتیلن ترفتالات نوع بطری با ویسکوزیته ذاتی(IV)[2] ۰/۸۲ از پتروشیمی تندگویان و نانوذرات رس اصلاح‌شده با نام تجاری کلویزیت 15A (Cloisite 15A) اصلاح شده با دی‌متیل‌تالوی هیدروژن‌زدایی‌شده آمونیوم چهارتایی[3](2M2HT) تولیدشده در شرکت Southern Clay آمریکا خریداری شدند.

تهیه نانوکامپوزیت

پلی‌اتیلن ترفتالات و نانورس هریک به‌طور جداگانه در انکوباتور به مدت ۲۴ ساعت به ترتیب در دمای ۱۱۰ و ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. نانورس اصلاح‌شده در سه غلظت ۱، ۳ و ۵٪ وزنی به پلی‌اتیلن‌ترفتالات خالص افزوده شد. با توجه به ظرفیت دستگاه وزن کلی ۳۰۰ گرم بود. روش اختلاط مذاب با استفاده از اکسترودر دومارپیچی همسوگرد (مدل ZSK 25 ساخت شرکت Coperion آلمان) با نسبت طول به قطر (L/D) ۴۰ و قطر mm ۲۵ انجام شد. اکسترودر مزبور دارای ۶ ناحیه گرمایی است که هرکدام جداگانه کنترل می‌شوند. برای ساخت فیلم‌های نانوکامپوزیت نیم‌رخ دمایی به ترتیب(ازمحل تغذیه تا قالب) ۲۵۰، ۲۷۰، ۲۷۵، ۲۷۰، ۲۷۰ و ۲۶۵ درجه سانتی‌گراد با سرعت چرخش rpm ۲۵۰ در نظر گرفته‌شد. دستگاه یادشده مجهز به سیستم گرانول‌ساز رشته‌ای می‌باشد که مذاب پلیمر، در حالت رشته پس از خنک‌شدن در آب سرد در یک دستگاه خردکن به شکل گرانول در می‌آید. همچنین برای تهیه فیلم از دستگاه پرس پخت با دمای ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد تحت فشار MPa ۵ استفاده شد.

اندازه‌گیری ضخامت فیلم‌ها

برای تعیین ضخامت فیلم‌ها از میکرومتر با دقت mm ۰/۰۱ استفاده شد. اندازه‌گیری در ۱۵ نقطه‌ی مختلف فیلم انجام گرفت و سپس میانگین آن‌ها محاسبه شد. میانگین ضخامت محاسبه‌شده در تعیین نفوذپذیری نسبت به بخارآب استفاده گردید.

طیف سنج فرو سرخ

طیف سنج زیرقرمز (Brucker (FTIR) مدل Tensor 27) برای تعیین برهمکنش ممکن در سطح نانوکامپوزیت استفاده شد. ابتدا نمونه‌ها با نسبت یک درصد با KBr خالص بصورت پودر کاملا یکنواخت شده و سپس با استفاده از دستگاه پرس قرص شفافی از پودر مذکور تهیه و طیف سنجی در محدوده cm^{-1} ۴۰۰۰–۵۰۰ انجام شد.

خواص مکانیکی

برای بررسی خواص مکانیکی فیلم‌ها از دستگاه بافت‌سنج (مدل H10KS طبق استاندارد ASTM D882) استفاده شد(Material, 1995). از هر فیلم نمونه‌ای به شکل دمبل با ابعاد cm ۰/۵×۸ بریده شد و در بین دو فک با فاصله اولیه ۵۰ میلی‌متر و سرعت حرکت mm/min ۵۰ قرار گرفت.

---

1 Montmorillonite
2 Intrinsic viscosity
3 Dimethyl, dehydrogenated tallow, quaternary ammonium

نفوذ پذیری نسبت به انتقال بخارآب

برای اندازه‌گیری آهنگ انتقال بخارآب از روش ASTM E96 -95 استفاده شد (Material, 1995). برای این‌کار از ویال‌های مخصوصی با قطر ۲ cm و ارتفاع ۴/۵ cm استفاده شد. درپوش ویال‌ها دارای منفذی به قطر ۷mm بود که قطعه‌ای از فیلم مورد آزمون در این قسمت قرار گرفت. ۱۰cc آب مقطر درون ویال‌ها ریخته و قطعه‌ای از فیلم بریده شده به همراه درپوش روی ویال بسته شد. ویال‌ها توزین و درون دسیکاتور حاوی سیلیکاژل قرار گرفتند و به مدت یک هفته هر چند ساعت یکبار وزن ویال‌ها اندازه‌گیری شد. مقدار بخارآب انتقال یافته از فیلم‌ها از روی کاهش وزن ویال‌ها تعیین شد. منحنی کاهش وزن ویال‌ها با گذشت زمان رسم شد و پس از محاسبه رگرسیون خطی، شیب خط محاسبه گردید. از تقسیم شیب خط مربوط به هر ویال به سطح کل فیلم که در معرض انتقال بخارآب قرار داشت، آهنگ انتقال بخارآب[1] (WVTR) بدست آمد.سپس با استفاده از فرمول (۱) نفوذپذیری نسبت به بخارآب (WVP)[2] محاسبه شد (الماسی و همکاران،۱۳۸۸).

$$WVP = \frac{WVTR}{P(R_1-R_2)} X \qquad (۱)$$

X: ضخامت فیلم‌ها (m)

P: فشار بخارآب خالص در ۲۵ °C (Pa)

R_1: رطوبت نسبی در دسیکاتور(۰٪)

R_2: رطوبت نسبی در ویال(۱۰۰٪)

این آزمون در مورد هرکدام از نمونه‌ها ۳ بار تکرار شد.

اندازه‌گیری رنگ

رنگ سطحی فیلم‌ها با استفاده از دستگاه رنگ‌سنج Colorimeter Minolta مدل CR-410 ساخت ژاپن اندازه‌گیری شد. شاخص‌های کمی L^*، a^* و b^* که به ترتیب نمایانگر روشنایی (ازL=۰ برای سیاه تا L=۱۰۰ برای سفید)، سبز تا قرمز (از a=-۶۰ برای سبز تا a=۶۰ برای قرمز) و آبی تا زرد (از b= -۶۰ برای آبی تا b=۶۰ برای زرد) می‌باشند، تعیین و اختلاف کل رنگ (ΔE) و سفیدی(WI) نیز با استفاده از روبط (۲) و (۳) محاسبه گردید. فیلم پلی اتیلن ترفتالات خالص بعنوان استاندارد انتخاب شد (الماسی و همکاران،۱۳۸۸).

$$\Delta E = \sqrt{(l_i^* - L^*)^2 + (a_i^* - a^*)^2 + (b_i^* - b^*)^2} \qquad (۲)$$

$$WI = 100 - \sqrt{(100 - L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2}} \qquad (۳)$$

اندازه‌گیری شفافیت

اسپکتروفتومتر SPECORD برای اندازه‌گیری شفافیت فیلم‌ها استفاده شد. فیلم‌ها به‌صورت نوارهایی با ابعاد ۱× ۴ سانتی‌متر مربع بریده شد و داخل سل اسپکترومتر قرار گرفتند. سل خالی بعنوان شاهد در نظر گرفته شد. میزان جذب در دامنه طول موج نور مرئی-فرابنفش (۸۰۰-۲۰۰ نانومتر) اندازه‌گیری و با استفاده از فرمول (۴) میزان شفافیت تعیین گردید (Zúniga *et al*., 2012)

$$Transparency = \frac{T_{600}}{X} \qquad (۴)$$

در این فرمول T_{600} میزان عبور در ۶۰۰ نانومتر و X ضخامت فیلم‌ها می‌باشد.

تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها

تمامی آزمون‌ها در قالب طرح کاملاً تصادفی در ۳ تکرار انجام شد. تحلیل و ارزیابی (ANOVA) با استفاده از نرم‌افزار آماری SPSS (version 21 for windows, SPSS Inc) مدل خطی (G.L.M) در سطح احتمال ۵٪ ($P<۰/۰۵$) و آزمون چنددامنه‌ای دانکن برای تأیید وجود اختلاف بین میانگین‌ها انجام می‌گیرد.

نتایج و بحث

ضخامت فیلم‌ها

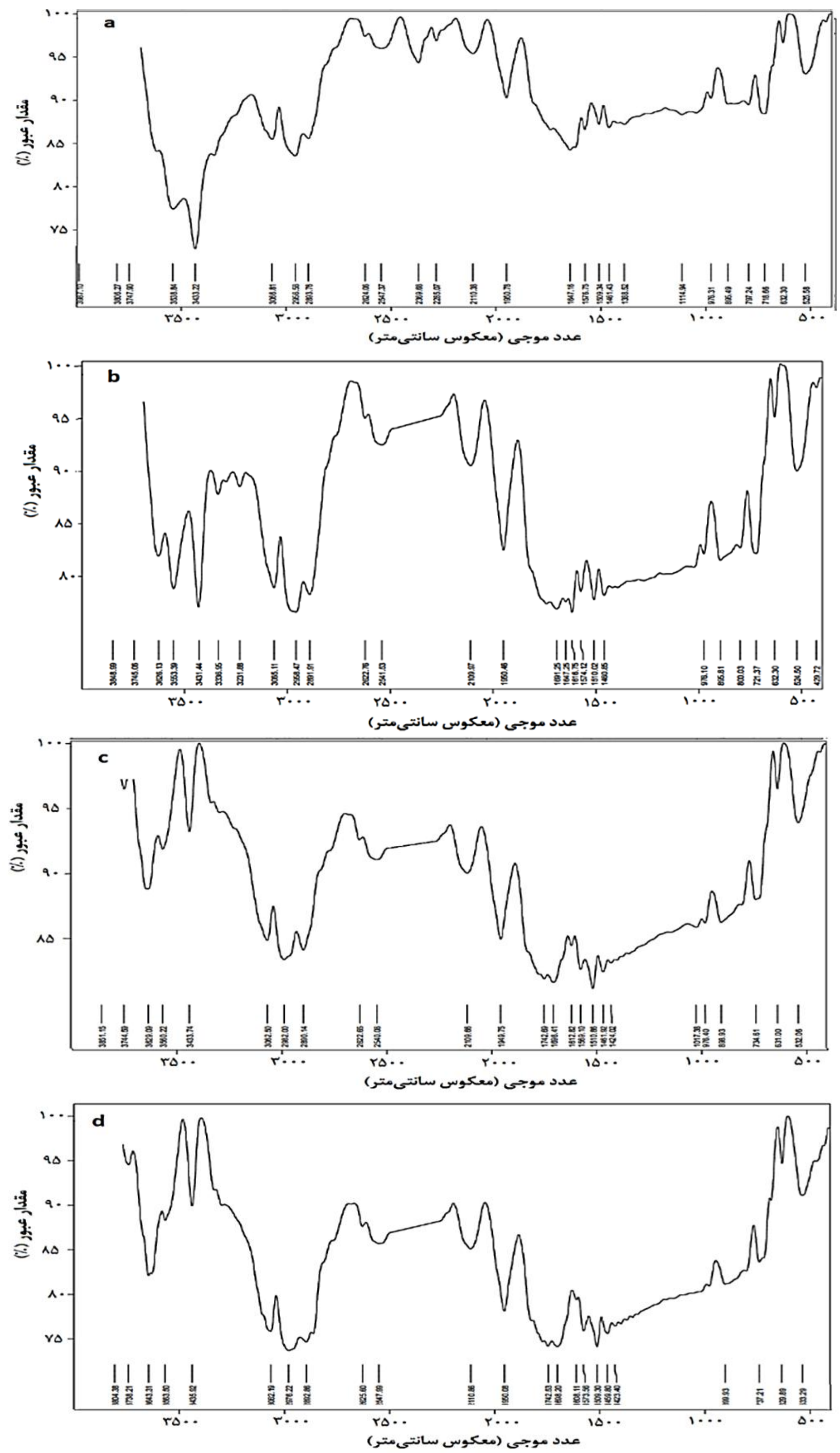
فیلم‌ها شفاف، انعطاف‌پذیر و تاحدودی محکم بودند به‌طوری که به آسانی قابل جابجایی بودند. ضخامت فیلم‌ها در محدوده آزمایش بین ۱۸۰ تا ۲۰۰ میکرومتر بود.

طیف‌سنجی مادون‌قرمز

نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز فیلم PET خالص و نانوکامپوزیت حاوی ۱٪، ۳٪ و ۵٪ نانورس در شکل ۱ نشان داده شده است. همانطور که در تصویر دیده می‌شود، طیف این نانوکامپوزیت‌ها مشابه PET خالص بوده و تنها در چند قسمت دارای تفاوت می‌باشند. این تغییرات احتمالاً به سبب واکنش بین باندهای کششی O-H داخلی و گروه‌هایO-H موجود در گروه‌های کربوکسیل انتهایی زنجیره PET با گروه‌های سطحی نانورس است (Pavlidoua & Papaspyridesb, 2008). نتایج نشان داد که تمامی نانوکامپوزیت‌ها در محدوده ۳۶۳۰ معکوس سانتی‌متر دارای پیک بوده و این درحالی است که پیک فوق در PET خالص مشاهده نمی‌گردد. از سوی دیگر مطالعات پیشین نشان می‌دهد که نانورس به تنهایی نیز در محدوده ۳۶۳۰ معکوس سانتی‌متر دارای پیک می‌باشد (Kim, 2007). هونگ پینگ و همکاران گزارش نمودند که پیک در این محدوده مربوط به ارتعاشات کششی گروه عاملیOH موجود در ساختار نانورس می‌باشد (Hongping *et al*., 2004).

---

1 Water Vapor Transmission Rate
2 Water Vapor Permeability

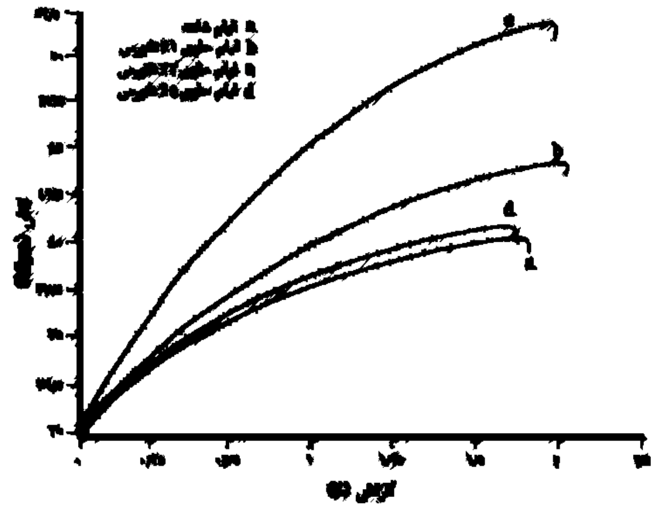


شکل۱- طیف زیرقرمز فیلم (a) پلی‌اتیلن‌ترفتالات خالص و نانوکامپوزیت‌های آن در غلظت‌های (b) ۱ ، (c) ۳٪ و (d) ۵٪ وزنی نانورس

وجود پیوندهای Si-O-Si در ذرات نانورس با ارتعاشات کششی در محدوده عدد موجی ۹۰۰–۸۵۰ معکوس سانتی‌متر قابل رویت بوده که در PET خالص نسبت به نانوکامپوزیت حاوی ۱٪، ۳٪ و ۵٪ نانورس متفاوت است (پروین زاده گشتی و همکاران، ۱۳۹۱؛ Pavlidoua & Papaspyridesb, 2008). از سوی دیگر با افزودن نانورس بر شدت پیک موجود در محدوده ۲۹۸۰–۲۸۶۰ معکوس سانتی‌متر افزوده می‌شود. این پیک مربوط به ارتعاشات کششی بین C-H است. نانورس استفاده شده در این پژوهش (15CA) با دی متیل‌آمونیوم اصلاح شده است که افزایش شدت در محدوده عدد موج فوق را می‌توان به ارتعاشات کششی و خمشی باند C-H موجود در گروه‌های CH_2 و CH_3 نسبت داد که این امر موید حضور زنجیره آلکیل در سطح نانورس است (Pavlidoua & Papaspyridesb, 2008; Brezinski, 1991). کاهش در شدت باند موجود در محدوده ۳۴۳۰ معکوس سانتی‌متر که با افزودن نانورس حاصل شده به سبب کاهش در پیوندهای بین ملکولی O-H با گروه‌های C=O و C-H در نانوکامپوزیت حاوی نانورس نسبت به PET خالص است(Pavlidoua & Papaspyridesb, 2008). نانورس دارای گروه‌های سطحی هیدروکسیل بوده و به‌نظر می‌رسد که با افزودن آن به PET، این گروه‌ها سبب افزایش پیوندهای سطحی با گروه‌های انتهایی هیدروکسیل و کربوکسیل در زنجیره PET خالص می‌گردد. نتایج حاصل از FTIR ایجاد این پیوندها بین نانورس و PET خالص و در نتیجه تشکیل موفق ساختار نانوکامپوزیت را نشان می‌دهد. محققان دیگری نیز تشکیل پیوند بین ماکرومولکول PET و نانوذرات رس را تایید نموده‌اند (Barber *et al*., 2005; Bikiaris *et al*., 2006; Ammala *et al*., 2008(a,b))

خواص مکانیکی

یکی از مشخصه‌های بارز نانوکامپوزیت‌ها، خواص مکانیکی بهبود یافته از قبیل استحکام کششی، مدول الاستیسیته و سفتی است. چند فاکتور بر استحکام کششی نانوکامپوزیت‌ها تاثیر می‌گذارند که عبارتند از: برهمکنش بین نانو ذرات خاک رس و ماتریس پلیمری، روش تهیه نانوکامپوزیت و همچنین درصد نانو ذرات خاک رس (Alipour *et al*., 2011). منحنی تنش-کرنش فیلم‌های نانوکامپوزیت مطابق شکل۲ می‌باشد. همانطور که مشاهده می‌شود، مدول یانگ نانوکامپوزیت‌های تهیه‌شده اختلاف معنی‌داری در سطح احتمال ۵٪ داشتند. بیشترین مقدار مدول یانگ مربوط به نانوکامپوزیت حاوی ۳٪ وزنی نانورس می‌باشد که نسبت به فیلم پلی اتیلن ترفتالات خالص حدود ۸ مگاپاسکال افزایش یافته است (که از نتایج حاصل از تحقیق پیشین بدست آمده (Dardmeh *et al*., 2017). یک دلیل احتمالی افزایش مدول یانگ، مربوط به لایه‌ای از پلیمر است که تحت تاثیر نانورس قرار گرفته و بعنوان ناحیه‌ای عمل می‌کند که جذب سطح نانورس شده و بدلیل ایجاد نیروی جاذبه و چسبندگی بین پرکننده و پلیمر سفت‌تر می‌شود. دلیل دیگر را می‌توان به نسبت منظر بالای سیلیکات‌های لایه‌ای و در نتیجه افزایش مساحت سطح تماس با پلیمر نسبت داد. افزایش مدول الاستیسیته در نانوکامپوزیت پلی‌اتیلن-ترفتالات/ نانورس توسط سایر پژوهشگران گزارش شده است (Kim *et al*., 2007; Veiga Barbosa & Machado Viana, 2010; Scaffaro *et al*., 2011; Ghanbari *et al*., 2013).

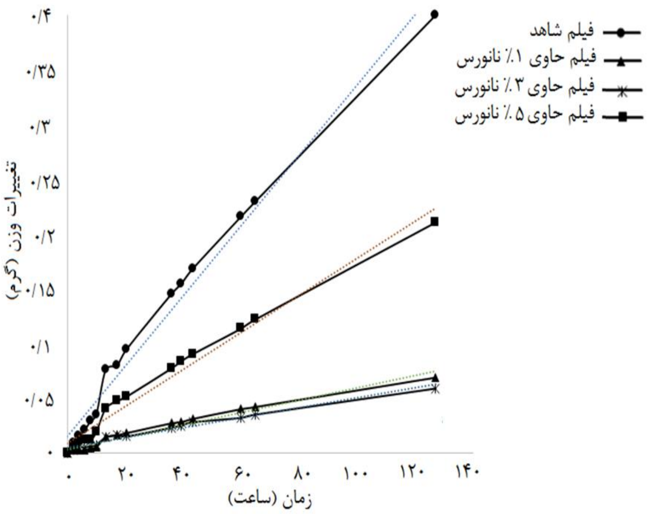


شکل ۲- منحنی تنش-کرنش فیلم پلی‌اتیلن‌ترفتالات خالص و نانوکامپوزیت‌های آن

با توجه به پژوهش پیشین (Dardmeh *et al*., 2017) و همانطور که از شکل ۲ مشخص است، با افزودن نانورس تا ۳٪ وزنی استحکام کششی و ازدیاد طول تا پاره‌گی به ترتیب ۲۹٪ و ۷٪ افزایش می‌یابد. درحالیکه با افزایش غلظت آن تا ۵٪ وزنی میـزان کـرنش نهـایی بـه کمترین مقدار رسیده و نانوکامپوزیت رفتار ترد نشان مـی‌دهـد. بـرای توجیه این رفتار می‌توان به تمایل ذرات نانورس به آگلـومره‌شـدن در نسـبت منظـر بـالا و تشـکیل تکتویـد[1]یـا میکروکامپوزیـت اشـاره کـرد(پـروین‌زاده گشـتی و همکـاران، ۱۳۹۱؛ Kim *et al*., 2007; Giraldi et al., 2008).

نفوذپذیری نسبت به بخارآب (WVP)

شکل ۳ تاثیر میزان نانورس بر روی میزان نفوذپذیری فیلم‌هـای نانوکامپوزیت نسبت به بخارآب را نشان می‌دهـد. همـان‌طـور کـه در جدول ۱ مشاهده مـی‌شـود، افزودن نانورس موجـب افـزایش معنـادار بازدارندگی فیلم‌هـای نانوکامپوزیـت نسبت به عبور بخارآب شده است (P<۰/۰۵) و به عبارت دیگر، ویژگی نفوذپذیری به بخار آب با افزودن نانورس در سطوح مختلف بهبود یافته است. کمترین و بیشترین میزان WVP برای فیلم پلی‌اتیلن‌ترفتالات حاوی۳٪ نانو رس و فـیلم پلـی-اتیلن‌ترفتالات خالص بدست آمد. افزودن نانو رس تا سطح ۳٪ میـزان نفوذپذیری بخار آب را حدود ۸۳/۵٪ نسبت به فیلم پلی‌اتیلن‌ترفتالات خالص کاهش می‌دهـد. کـاهش نفوذپـذیری بـه رطوبـت در حضـور کلویزیت ۱۵A به دلیل نسـبت منظـر بـالای صـفحات رس و ایجـاد مسیر زیگزاگی و طویلی برای عبور مولکول‌های بخـار آب مـاتریکس شده و به تاخیر انداختن فرایند انتشـار در پلیمـر اسـت. هرچـه میـزان نانورس بیشتر شده این مسیرهای زیگزاگی بیشتر می‌گردد و در نتیجه بازدارندگی فیلم در برابر بخار آب و گازها نیز افزایش پیدا می‌کند. این امر برای سطح ۵٪ نانو رس مستثنی بوده که با توجه به نتایج حاصـل از خصوصیات فیزیکوشیمیایی می‌توان علـت آن را بـه عـدم اخـتلاط مناسب نانورس و ماتریس پلیمـری و تشـکیل تکتویـد (کـه از نتـایج حاصل از تحقیـق پیشـین بدسـت آمـده (Dardmeh *et al*., 2017 نسبت داد که باعث توزیع غیریکنواخت نانورس در پلی‌اتیلن می‌گردد. این امر همچنین به سبب تغییر در جهت‌گیری صفحات نـانورس و یـا تجمع یافتن نانوذرات در اثر افزایش غلظت آن از یک حد معـین (۳٪) از دلایل دیگر ایـن موضـوع مـی‌باشـد (Casariego *et al*., 2009). نتایج بدست آمده از این تحقیق مشابه پـژوهش‌هـای پیشـین سـایر محققان می‌باشـد (Park *et al*., 2002; Tang 2008; Casariego *et al*., 2009). یافته‌های حاصل از این پژوهشگران نشان می‌دهد که ویژگی نفوذپذیری فیلم‌ها به نحوه توزیع و یکنواختی نانورس در فـیلم و برهمکنش بین نانورس و فیلم بستگی دارد.



شکل۳- تغییرات وزنی ایجادشده در اثر نفوذ بخارآب فیلم پلی‌اتیلن ترفتالات حاوی درصدهای مختلف نانورس در طول زمان.

آنالیز رنگ

رنگ فیلم‌های بسته‌بندی در کنار شفافیت آنها از عوامـل مهـم و تاثیرگذار در مقبولیت بسته‌بندی توسط مصرف‌کننده می‌باشـد . نتـایج حاصل از بررسـی آنـالیز رنـگ در جـدول ۲ نشـان داده شـده اسـت. همانطور که مشاهده می‌شود، افزودن نانورس بطـور معنـاداری باعـث کاهش روشنایی فیلم‌های تولیدی می‌گـردد. از سـوی دیگـر اخـتلاف رنگ کلی نیز بطور معناداری با افزایش غلظت نانورس روند صـعودی داشته و تنها در فیلم پلی‌اتیلن‌ترفتالات حاوی۵٪ نـانورس رونـد فـوق برقرار نمی‌باشد. علت این امر هم مثبت شدن شـاخص *a بـوده کـه باعث می‌گردد مقدار عددی ΔE (با توجه به فرمـول ۲) در سـطح ۵٪ کمتر از سطح ۳٪ شود. با افزودن نانورس از شفافیت فـیلم‌هـا کاسـته شده و رنگ آنها بطور معناداری زردتر مـی‌گـردد (P<۰/۰۵). شـاخص *a نیز با افزایش سطح نانورس تغییـر پیـدا نمـود. شـاخص سـفیدی (WI) به جز درسطح ۳٪ در تمامی سطوح نسبت به فیلم پلـی‌اتـیلن-ترفتالات خالص افزایش یافت.

میزان عبور امواج فرابنفش و مرئی

اگرچه بسته‌بندی‌های شـفاف باعـث ایجـاد اطمینـان نسـبت بـه کیفیت محتویات آن در مشتری نموده و بر جنبه‌های زیبایی محصول می‌افزاید، اما برخی از محصولات نسبت به تأثیرات نور حساس بوده و رنگ، بو و طعم آنها با حداقل اکسیداسیون حاصل از تأثیرات نور، دچار تغییرات محسوسی می‌شود. در انجام تحقیقات تأثیر نور بر روی مـواد غذایی، نور مرئی نیز می‌تواند موجب تغییرات عمـده در کیفیـت مـواد غذایی شود اما اشعه‌ی UV دارای اهمیت بیشتری می‌باشد. پرتوهـای UV، دسـته‌ای از تشعشـعات الکترومغناطیسـی هسـتند، کـه دارای

1 Tactoide

دامنه‌ی طول موج بین ۴۰۰nm-۱۰ و انرژی eV ۱۲۴-۳ بوده که به سه ناحیه و زیرگروه اصلی UV-C (۲۸۰nm-۲۰۰، معمولاً توسط جو فیلتر شده)، UV-B (۳۲۰nm-۲۸۰، ٪۱ از کل پرتوهای UV) و UV-A (۴۰۰nm-۳۲۰، ٪۹۹ از کل پرتوهای UV) تقسیم می‌گردد. تصاویر فیلم پلی‌اتیلن‌ترفتالات خالص و فیلم‌های نانوکامپوزیتی حاوی سطوح مختلف نانورس در شکل ۴ و تغییرات درصد نور تابشی عبور یافته از فیلم‌های پلی‌اتیلن‌ترفتالات حاوی سطوح مختلف نانورس در دامنهٔ طول موج nm ۱۱۰۰-۲۰۰ در شکل ۵ نشان داده شده است.

همانطور که در شکل ۴ نشان داده می‌شود، با افزایش درصد نانورس از شفافیت فیلم کاسته شده و فیلم حاوی ۵ درصد نانورس نسبتاً کدر می‌باشد.

به‌منظور سهولت در بیان اطلاعات بدست آمده، طول موج ۲۴۰nm به‌عنوان طول موج شاخص طیف UV-C، طول موج‌های ۳۰۰nm و ۳۶۰nm به‌ترتیب به‌عنوان طول موج شاخص نواحی UV-B و UV-A استفاده گردید. نتایج در جدول ۳ و ۴ نشان داده شده است.

جدول ۱-WVP فیلم پلی‌اتیلن ترفتالات حاوی درصدهای مختلف نانورس

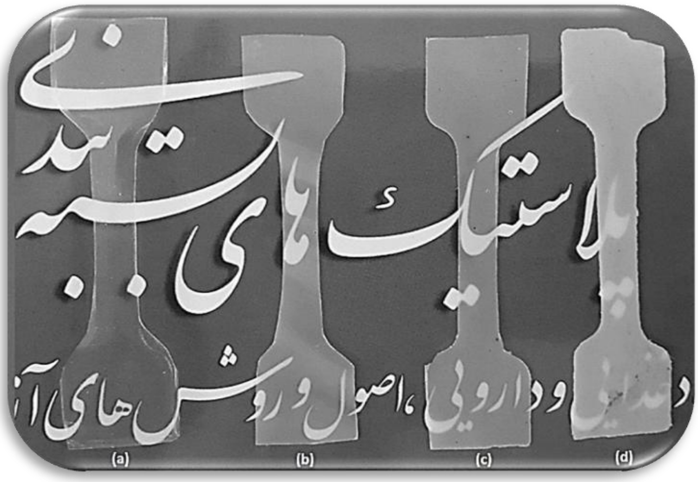
نوع فیلم	میانگین ضخامت (mm)	$(WVO \times 10^{14})$ (kg/m.s.Pa)*
فیلم پلی‌اتیلن‌ترفتالات خالص	۰/۱۸۹	۱۳/۸۰ ± ۰/۱۲ [a]
فیلم پلی‌اتیلن‌ترفتالات حاوی ۱٪ نانو رس	۰/۱۸۲	۲/۴۹ ± ۰/۰۹ [b]
فیلم پلی‌اتیلن‌ترفتالات حاوی ۳٪ نانو رس	۰/۲	۲/۱۷ ± ۰/۱۰ [c]
فیلم پلی‌اتیلن‌ترفتالات حاوی ۵٪ نانو رس	۰/۱۹۷	۷/۹۸ ± ۰/۰۹ [d]

*حروف غیرمشابه نشان‌دهندهٔ وجود اختلاف در سطح ۵٪ در آزمون دانکن است.

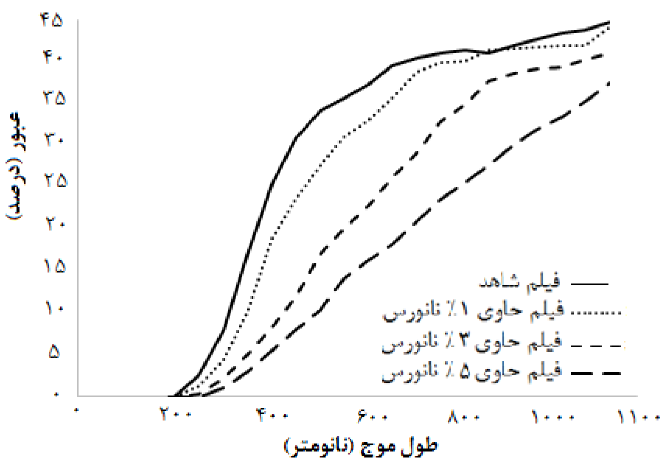
جدول ۲ - تاثیر افزودن نانورس بر شاخصه‌های رنگی فیلم

نوع فیلم	L*	a*	b*	ΔE	WI
فیلم پلی‌اتیلن‌ترفتالات خالص	۷۷/۴۵ ± ۰/۵۰ [a]	-۱۳/۷۸ ± ۰/۱۵ [a]	۱/۲۳ ± ۰/۲۵ [a]	صفر	۱۸/۱۶ ± ۰/۳۷ [a]
فیلم پلی‌اتیلن‌ترفتالات حاوی ۱٪ نانو رس	۷۲/۳۷ ± ۰/۵۰ [b]	-۱۲/۸۰ ± ۰/۵۰ [b]	۱۴/۶۳ ± ۰/۷۸ [b]	۱۴/۳۶ ± ۰/۸۴ [a]	۲۱/۴۸ ± ۰/۸۹ [b]
فیلم پلی‌اتیلن‌ترفتالات حاوی ۳٪ نانو رس	۶۹/۱۰ ± ۰/۱ [c]	-۸/۴۶ ± ۰/۵۰ [c]	۲۱/۰۰ ± ۰/۹۸ [c]	۶۰/۰۴ ± ۰/۸۶ [c]	۱۷/۸۰ ± ۰/۷۶ [a]
فیلم پلی‌اتیلن‌ترفتالات حاوی ۵٪ نانو رس	۶۷/۲۳ ± ۰/۲۵ [d]	۲/۷۷ ± ۰/۷۵ [d]	۴۲/۹۷ ± ۰/۹۷ [d]	۵۶/۶۲ ± ۰/۸۲ [b]	۲۸/۵۴ ± ۰/۹۱ [c]

*اعداد جدول مقدار میانگین انحراف استاندارد می‌باشد. حروف غیرمشابه نشان‌دهندهٔ وجود اختلاف در سطح ۵٪ در آزمون دانکن است.



شکل ٤-نمای ظاهری نانوکامپوزیت‌های پلی‌اتیلن ترفتالات: (a) خالص، (b) حاوی ۱٪ نانورس، (c) حاوی ۳٪ نانورس، (d) حاوی ۵٪ نانورس.



شکل ۵- الگوی میزان عبور امواج طیف UV-Vis فیلم‌های پلی‌اتیلن ترفتالات حاوی درصدهای مختلف نانورس.

جدول ۳- میزان عبور پرتوهای نواحی مختلف UV فیلم‌های پلی‌اتیلن ترفتالات حاوی درصدهای مختلف نانورس.

نوع فیلم	۲٤۰ نانومتر T(%)	۳۰۰ نانومتر T(%)	۳٦۰ نانومتر T(%)
فیلم پلی‌اتیلن‌ترفتالات خالص	۲/۵ ± ۰/۰۰۶ a	۷/۸۷ ± ۰/۰۲۱ a	۱۸/۵ ± ۰/۸۴ a
فیلم پلی‌اتیلن‌ترفتالات حاوی۱٪ نانو رس	۱/۲ ± ۰/۰۱۰ b	۴/۳۲ ± ۰/۰۳۹ b	۱۱/۶۷ ± ۰/۸۶ b
فیلم پلی‌اتیلن‌ترفتالات حاوی۳٪ نانو رس	۰/۳۰ ± ۰/۰۰۸ c	۲/۱۳ ± ۰/۰۲۷ c	۵/۵۷ ± ۰/۶۶ c
فیلم پلی‌اتیلن‌ترفتالات حاوی۵٪ نانو رس	۰/۰۰۱ ± ۰/۰۱۲ d	۱/۱۲ ± ۰/۰۳۵ d	۳/۴۷ ± ۰/۷۹ d

جدول ٤-شفافیت فیلم‌های پلی‌اتیلن ترفتالات حاوی درصدهای مختلف نانورس.

ترکیب فیلم	عبور (٦۰۰ نانومتر)	Transparency
فیلم پلی‌اتیلن‌ترفتالات خالص	۰/۳۷۲۰	۱/۹۷ ± ۰/۱۵ a
فیلم پلی‌اتیلن‌ترفتالات حاوی۱٪ نانو رس	۰/۳۲۹۸	۱/۸۱ ± ۰/۱۶ b
فیلم پلی‌اتیلن‌ترفتالات حاوی۳٪ نانو رس	۰/۲۲۷۱	۱/۱ ± ۰/۲۱ c
فیلم پلی‌اتیلن‌ترفتالات حاوی۵٪ نانو رس	۰/۱۶۳۴	۰/۷۹ ± ۰/۱۹ d

همانطور که در جدول ۳ نشان داده شده است، فیلم خالص پلی-اتیلن ترفتالات دارای میزان عبور۲/۵٪، ۷/۸۷ و ۱۸/۵٪ به‌ترتیب در طول موج‌های ۲۴۰ نانومتر (ناحیه‌ی UV-C)، ۳۰۰ نانومتر (ناحیه‌ی UV-B) و ۳۶۰ نانومتر (ناحیه‌ی UV-A) می‌باشد. با افزودن نانورس و افزایش غلظت آن در ماتریس فیلم، درصد عبور امواج در هر سه ناحیه بطور معنی‌داری کاهش پیدا نمود. با این امر همچنین سبب کاهش شفافیت فیلم‌ها با افزایش درصد نانورس می‌گردد (شکل و جدول ۴). میزان توانایی نانورس در بلوکه نمودن پرتوهای UV به دو پارامتر نوع و میزان نانورس و نحوه‌ی توزیع نانولایه‌ها در ماتریس پلیمر بستگی دارد. با توزیع یکنواخت نانورس در شبکه فیلم، برهمکنش بین نانوذرات و زنجیره‌های پلیمری افزایش یافته و در نتیجه امکان ممانعت از عبور پرتوهای UV توسط نانولایه‌های رس، افزایش می‌یابد. این نتایج نشان می‌دهد که افزودن نانورس به ماتریس پلی‌اتیلن ترفتالات به‌منظور استفاده در بسته‌بندی مواد غذایی دارای اثر حفاظتی در برابر اشعه‌های مضر بوده و باعث افزایش ماندگاری محتویات بسته می‌گردد. ویژگی‌های کدورت و جذب زیاد پرتوهای UV فیلم‌های پلی‌اتیلن ترفتالات حاوی درصدهای مختلف نانورس نشان‌دهنده‌ی پتانسیل بالای کاربرد آن‌ها در بسته‌بندی مواد غذایی به‌منظور کاهش واکنش‌های فتوشیمیایی رایج در فرآیند فساد مواد غذایی می‌باشد.

نتیجه‌گیری

این پژوهش به‌منظور اصلاح برخی خواص پلی‌اتیلن‌ترفتالات و مخلوط آن با نانورس اصلاح شده انجام شد. با توجه به نتایج بدست آمده، خواص بازدارندگی، مکانیکی و رنگی پلیمر پس از ترکیب با نانو مواد تغییر یافت. نتایج طیف سنجی FTIR، برهمکنش بین ذرات نانورس با زنجیرهای PET و در نتیجه تشکیل موفق نانوکامپوزیت حاوی نانورس را تایید نمود. افزودن نانورس تا سطح ۳٪ وزنی موجب

بهبود خواص مکانیکی و کاهش نفوذپذیری نسبت به بخار آب شد. افزودن نانورس بطور معناداری باعث کاهش روشنایی فیلم‌های تولیدی، افزایش شاخص سفیدی و کاهش درصد عبور امواج در هر سه ناحیه UV گردید. نتایج پژوهش نشان داد که افزودن نانورس به ماتریس پلی‌اتیلن ترفتالات به‌منظور استفاده در بسته‌بندی مواد غذایی دارای اثر حفاظتی در برابر اشعه‌های مضر بوده و باعث افزایش ماندگاری محتویات بسته می‌گردد.

منابع

الماسی، ه.، قنبرزاده، ب.، و پزشکی نجف آبادی، ا. (۱۳۸۹). بهبود ویژگیهای فیزیکی فیلمهای زیست تخریب پذیر نشاسته و فیلمهای مرکب نشاسته و کربوکسی متیل سلولز. *فصلنامه علوم و صنایع غذایی*، (۶)۳، ۱۱-۱.

پروین زاده گشتی، م.، مرادیان، س. رشیدی، ا. و یزدانشناس، م. (۱۳۹۱). اثر نوع نانوسیلیس بر خواص نانوکامپوزیت پلی اتیلن ترفتالات -سیلیس . *مجله علوم و تکنولوژی پلیمر*، (۳)۲۵، ۲۱۹-۲۰۳

Alipour, A., Naderi, G., & Bakhshandeh, G. (2011). "Elastomer Nanocomposites Based on NR/ EPDM/ Organoclay: Morphology and Properties. Int.Polym. Proc, 26, 48-55.

Giraldi, A., Bizarria, M., Silva, A., Velasco, J., d'A´ vila, M., & Mei, L. (2008). Effects of Extrusion Conditions on the Properties of Recycled Poly(Ethylene Terephthalate)/Nanoclay Nanocomposites Prepared by a Twin-Screw Extruder. *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 2252–2259 .

Parvinzadeh, M., Moradian, S., Rashidi, A., & Yazdanshenas, M.-E. (2010). Effect of the Addition of Modified Nanoclays on the Surface Properties of the Resultant Polyethylene Terephthalate/Clay nanocomposites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 49, 874–884.

Ammala, A., Ammala, C., & Dean, K. (2008). Poly(ethylene terephthalate) clay nanocomposites: Improved dispersion based on an aqueous ionomer. Compos. Sci. Technol., 68, 1328–1337.

Bandyopadhyay, J., & Ray, S. (2012). Clay-containing poly(ethylene terephthalate) PET-based polymer nanocomposites. *woodhead publishing limited*.

Barber, G., Calhoun, B., & Moore, R. (2005). Poly(ethylene terephtha-late) ionomer based clay nanocomposites produced via melt extrusion. *Polymer*, 46, 6706–6714.

Bikiaris, D., Karavelidis, V., & Karayannidis, G. (2006). A New approach to prepare poly(ethylene terephthalate)=silica nanocomposites with increased molecular weight and fully adjustable branching or cross-linking by SSP. Macromol. *Rapid Commun*, 27, 1199–1205.

Brezinski, D. (1991). An Infrared Spectroscopy Atlas for the Coatings Industry. Pennsylvania: Federation of Societies for Coating Technology.

Calcagno , C., Mariani , C., Teixeira, S., & Mauler, R. (2007). The effect of organic modifier of the clay on morphology and crystallization properties of PET nanocomposites. *Polymer* , 48 , 966-974.

Casariego, A., Souza, B., Cerqueira, M., Teixeira, J., Cruz, L., Diaz, R., & Vicente, A. (2009). Chitosan/clay films' properties as affected by biopolymer and clay micro/nanoparticles' concentrations. *Food Hydrocolloids*, 23(7), 1631-2030.

Dardmeh, N., Khosrowshahi, A., Almasi, H., & Zandi, M. (2017). Study on effect of the polyethylene terephthalate /nanoclay nanocomposite film on the migration of . *Journal of Food Process Engineering*, 40(1), 1-9.

Fischer , H., Gielgens, L. H., & and Koster, T. (1999). Nanocomposites from Polymers and Layered Minerals. Acta Polym, 50, 122-126.

Ghanbari, A., Heuzey, M. C., Carreau, P. J., & Ton-That, M. T. (2013). Morphological and rheological properties of PET/clay nanocomposites. Rheol Acta, 52, 59-74.

Guillard , V., Chevillard, A., Gastaldi, E., Gontard, N., & Angellier-Coussy, H. (2013). Water transport mechanisms in wheat gluten based (nano)composite materials. *European Polymer Journal*, 49, 1337–1346.

Hongping, H., Ray , F., & Jianxi, Z. (2004). Infrared study of HDTMA+ intercalated montmo- rillonite, Spectrochim. 60, 2853–2859.

Kim, K., Kim, K. H., Huh, J., & Jo, W. H. (2007). Synthesis of Thermally Stable Organosilicate for Exfoliated Poly(ethylene terephthalate) Nanocomposite with Superior Tensile Properties. *Macromolecular Research*, 15(2), 178-184.

Kim, S.-g. (2007). PET nanocomposites development with nanoscale materials. Toledo university.

Kráčalík, M., Mikešová, J., Puf, R., Baldrian, J., Thomann, R., & Friedrich, C. (2007). Effect of 3D structures on recycled PET/organoclay nanocomposites. *Polymer Bulletin*, 58, 313–319.

Laia, M., Chang, K., Huang, W., Hsua, S., & Yeha, J. (2008). Effect of swelling agent on the physical properties of PET–clay nanocomposite materials prepared from melt intercalation approach. J. Phys. Chem. Solids, 69, 1371–1374.

Material, S. T. (1995). E96-95. Annual Book of ASTM, Philadelphia, American Society for Testing and Materials, .
Park, H., Li, X., Un, C., Park, C., & Cho, W. (2002). Preparation and properties of biodegradable thermoplastic starch/clayhybrids. *Macromolecule Materials and Engineering*, 287, 553-558.
Parvinzadeh Gasht, M., & Moradian, S. (2012). Effect of Nanoclay Type on Dyeability of Polyethylene Terephthalate/Clay Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 125, 4109–4120.
Pavlidoua, s., & Papaspyridesb, C. (2008). A review on polymer–layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 33, 1119-1198.
Pisano, C., & Figiel, Ł. (2013). Modelling of morphology evolution and macroscopic behaviour of intercalated PET–clay nanocomposites during semi-solid state processing. Composites Science and Technology, 75, 35–41.
Scaffaro, R., Botta, L., Ceraulo, M., & La Mantia, F. P. (2011). Effect of Kind and Content of Organo-Modified Clay on Properties of PET Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 122, 384–392 .
Tang, X. (2008). Use of extrusion for synthesis of starch-clay nanocomposites for biodegradable packaging films. PhD thesis, Food science institute, College of agriculture, Kansas state university.
Veiga Barbosa, C., & Machado Viana, J. (2010). Nano- and Multiscale Polymer Composites. Universidade do Minho TECNA SOE1/P1/E184.
Zúniga, R., Skurtys, O., Osorio, F., Aguilera, J., & Pedreschi, F. (2012). Physical properties of emulsion-based hydroxypropyl methylcellulose films:Effect of their microstructure. *Carbohydrate Polymers*, 90, 1147–1158.

Iranian Food Science and Technology Research Journal
Vol. 13, No. 1, Apr. May. 2017, p. 117- 128

نشریه پژوهشهای علوم و صنایع غذایی ایران
جلد ۱۳، شماره ۱، فروردین-اردیبهشت ۱۳۹۶ ص.۱۲۸-۱۱۷

Study on the effect of the concentration of organically modified nanoclay on the microstructure and physical (mechanically, WVP and color) properties of Poly Ethylene Terephthalate (PET)- based nanocomposites

N. Dardmeh[1], A. Khosrowshahi[2*], H. Almasi[3]. M. Zandi[3]

Received: 2015.06.13
Accepted: 2016.01.30

Introduction: Nanocomposites are prepared by introduction of dispersed nanoscale particles into the polymer matrix based on four methods: template synthesis (sol-gel preparation); intercalation of polymer; and in situ intercalative polymerization and last one is melt blending, the most favorable and practical method due to its simplest, economical and environmentally friendly technic. This method involves annealing, statically or under shear, a mixture of the polymer and organically modified clay at the softening point of the polymer based on usual compounding devices, such as, extruders or mixers (Papaspyridesb 2008).

PET is a semicrystalline thermoplastic polyester which has been extensively used in all sizes as a packaging material in direct contact with food, beverages and as an alternative packaging to polyvinyl chloride for edible oils (Kirwan *et al*. 2011).

As polymeric nanocomposites are mainly used as structural materials, the layered silicate clay are preferred. The crystal lattice of 2:1 layered silicates, consists of two-dimensional layers where a central octahedral sheet of alumina is fused to two external silica tetrahedral by the tip. Montmorillonite (MMT) belongs to type 2:1 layered smectite clay which in the basic structure, the trivalent Al-cation in the octahedral layer is partially substituted by the divalent Mg-cation (Pavlidoua and Papaspyridesb 2008). As evident, MMT is greatly hydrophilic in the interlayer and incompatible with organic polymer such as PET, thus to increase compatibility of clay with polymer, inorganic inter-layer cations (Na^+, K^+ or Ca^{2+}) exchanged by the cationic surfactants (e.g., quaternary ammonium salt). Modified MMT or organoclay interacts better with polymer due to its increased gallery space (Utracki *et al*. 2007; Parvinzadeh *et al*.2010).

Three different types polymer/clay nanocomposites can be obtained depending on the preparation method and the nature of the components used, including polymer matrix, layered silicate and organic cation. Tactoid nanocomposites formed when stacks of modified layered silicates are retained after introduction into the polymer. Subsequently, interaction between the nanolayers and polymer is not only unsuccessful but reduces mechanical properties of composite as well.

Our main objective of this research was to study the effect of the nanoclay addition on mechanical, colorimetric and transparency properties of poly (ethylene terephthalate) (PET) nanocmposite films.

Materials and methods: Bottle-grade poly (ethylene terephthalate) granules with intrinsic viscosity of (IV) = 0.82 dl g^{-1} were provided by the Iranian Tondgooyan Petrochemical company. The organically modified montmorillonite, Cloisite 15A, was supplied by Southern Clay Products Inc. Standard of TPA was supplied from Fluka Chemical, trademarked Sigma-Aldrich Corp., Switzerland. High-pressure liquid chromatography (HPLC) grade water, aceto-nitrile, acetic acid and methanol (HPLC grade) were purchased from Merck (Darmstadt, Germany). TPA was dissolved into methanol with a slight increase in temperature. Working standard solutions were prepared on the day of use at concentrations of 0.4, 40, 100 and 1,000 ppb and calibration graphs were plotted using these concentrations of standard solutions.

The PET granules and nanoclay particles were dried in an oven for 24 h at 110 and 80C before extrusion, respectively. Melt blending technique was used for preparing nanocomposite films in a co-rotating twin screw extruder ZSK 25 .The temperature profile (throat to die) was as follows: 250, 270, 275, 270, 270 and 265C with a screw speed of 250 rpm. PET granules were dry mixed with 1, 3, and 5% wt of Cloisite 15A. The total weight of material per batch was 300 g. The resulting nano-composite strand was cooled in a water bath, granulated and

1, 2 and 3– Msc student, Professor and Assistant professor, Department of Food Science and Technology, Urmia University, Urmia, Iran.
(*Corresponding author: a.khosrowshahi@gmail.com)

dried overnight in oven at 110C. A laboratory press with a temperature plates of 280C under a pressure of 5 MPa for 10 min was applied to compress specimens. Then cooled them in water and ice bath to achieve transparent films.

The influence of different amount of nanoclay addition on resultant nanocmposites was studied by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and mechanical test. Also, influence of nanoclay presence on water vapor permeability (WVP), color and transparency of the nanocomposites were investigated.

Results & Discussion: The results showed that nanoclay addition improved the mechanical properties (Young's modulus, elongation at break and tensile strength) and WVP up to 3% (wt). However, nanoclay addition reduced the transparency of resultant nanocomposites films but it prevented wave transmission at three UV region which leads to better protective effect of film as a food packaging materials. It seems that introduction of Cloisite 15A into the PET matrix reinforced the mechanical properties of resultant nanocomposites. The Young's modulus of the nanocompo-sites significantly increased compared with the neat PET, indicating that PET/Cloisite 15A nanocomposites were stiffer than PET. The maximum Young's modulus was observed for PET/C15A containing 3% wt with an increment about 8 MPa. This increase in modulus may be attributed to uniform dispersion and alignment of nanoclay along with compatibil-ity with PET matrix as confirmed by XRD, DSC and SEM. The Young's modulus enhancement is consistent with that of other research (KIMet al. 2007; Scaffaroet al. 2011; Ghanbari et al. 2013a,b]. Tensile strength like elongation at break shows same trend, increases on increasing nanoclay content except for nanocomposite containing 5% which indicates brittle behavior compared to PET. This can be explained consider-ing that higher aspect ratio of nanoclay tends to aggregate and forms tactoids (as shown in SEM and XRD) and conse-quently indicates poor mechanical properties.

Key Words: PET, nanoclay, nanocmposite, mechanical properties, WVP